

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-037784

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 5/147
G03G 9/087

(21)Application number : 2002-194028

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.2002

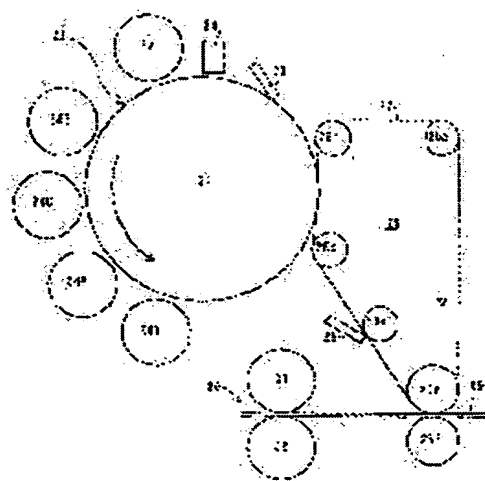
(72)Inventor : IIMURA HARUO

(54) IMAGE FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming apparatus whose transfer efficiency is high and by which an excellent image quality is obtained without having a defective image.

SOLUTION: In the image forming apparatus possessing a means 22 to form an electrostatic latent image on an image carrier 21, developing means (24B, 24C, 24M and 24Y) to form images with toner on the image carrier 21 and a transfer means 25 to transfer a toner image formed on the image carrier 21 to an intermediate transfer body 27 or a recording material 29, the transfer means 25 makes the transfer body 27 abut on the image carrier 21, and an electric field is formed between the image carrier 21 and the transfer body 27, and the standard deviation of sticking force between the image carrier 21 and the toner in the distribution of common logarithm is set as ≤ 0.4 .



21 : 画像担持ドラム
22 : 帯電ロープ
24B, 24C, 24M, 24Y : 各色粉体
25 : 転写装置
26 : 中間転写ドラム
27 : 記録材料

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-37784

(P2004-37784A)

(43) 公開日 平成16年2月5日 (2004.2.5)

(51) Int. Cl.⁷

G03G 9/08
G03G 5/147
G03G 9/087

F I

G03G 9/08
G03G 9/08 371
G03G 9/08 374
G03G 9/08 375
G03G 5/147

テーマコード (参考)

2H005
2H068

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-194028 (P2002-194028)
(22) 出願日 平成14年7月3日 (2002.7.3)

(71) 出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(74) 代理人 100090527
弁理士 館野 千恵子
(72) 発明者 飯村 治雄
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
株式会社リコー内
Fターム (参考) 2H005 AA08 AA15 AA18 AB02 AB09
CB07 CB13 EA01 EA05 EA10
FA02
2H068 AA01 AA09 AA29 AA34 AA35

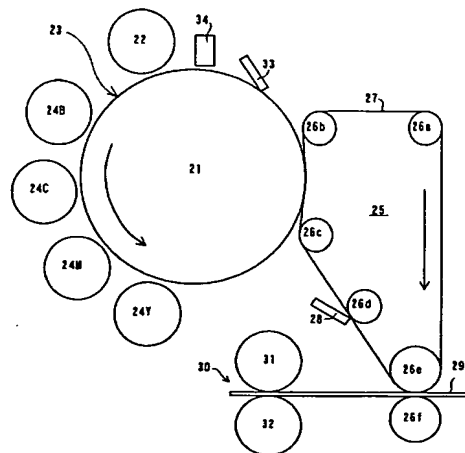
(54) 【発明の名称】 画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 転写効率が高く、画像不良が生じない高画質の画像形成装置を提供する。

【解決手段】 画像形成装置は、像担持体21に静電潜像を形成する手段22と、像担持体21上にトナーによる画像を形成する現像手段(24B、24C、24M、および24Y)と、像担持体21上に形成されたトナー像を中間の転写体27、または記録材29上に転写する転写手段25とを有しており、転写手段25が転写体27を像担持体21に当接し、かつ像担持体21と転写体27間には電界が形成され、そして、像担持体21とトナー間付着力の常用対数の分布における標準偏差が0.4以下である。

【選択図】 図1



21 : 感光体ドラム
22 : 帯電ローラ
24B、24C、24M、および24Y : 現像装置
25 : 転写装置
27 : 中間転写ベルト
29 : 記録材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、像担持体に静電潜像を形成する手段と、前記像担持体上にトナーによる画像を形成する現像手段と、前記像担持体上に形成されたトナー像を中間の転写体、または記録材上に転写する転写手段とを有する画像形成装置において、前記転写手段が転写体を像担持体に当接させ、かつ前記像担持体と転写体間には電界が形成され、前記像担持体とトナー間付着力の常用対数の分布における標準偏差が 0.4 以下であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 2】

前記像担持体とトナー間付着力の平均値を F (nN)、前記トナーの体積平均粒径を D (μm)、前記トナー 1 粒子当たりの帯電量の平均値を Q (fC) とし、 F が (1) 式によって表され、

$$F = \alpha D + \beta (Q/D)^2 \quad (1)$$

α が $3 (nN/\mu m)$ 以下であり、かつ β が $90 (nN \cdot \mu m^2 / fC^2)$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成装置。

【請求項 3】

前記トナー 1 粒子当たりの帯電量の平均値 Q (fC) を前記トナーの体積平均粒径 D (μm) の二乗で割った値 Q/D^2 の絶対値が、 $0.01 \sim 0.3 (fC/\mu m^2)$ であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の画像形成装置。

【請求項 4】

前記トナーが、球形化处理された球形化トナーであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 5】

前記球形化トナーが、重合法により作製されたことを特徴とする請求項 4 に記載の画像形成装置。

【請求項 6】

前記球形化トナーの平均円形度が、 $0.95 \sim 1.0$ であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の画像形成装置。

【請求項 7】

前記球形化トナーが、円形度が 0.95 以下のトナーの割合が 15% 以下であることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 8】

前記球形化トナーの平均円形度が $0.97 \sim 1.0$ で、円形度が 0.95 以下のトナーの割合が 10% 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 9】

前記球形化トナーの体積平均粒径 D が $3 \sim 9 \mu m$ であることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 10】

前記球形化トナーの体積平均粒径 D と個数平均粒径 D_n の比 D/D_n が 1.3 以下であることを特徴とする請求項 4 乃至 9 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 11】

前記球形化トナーの体積平均粒径 D が $4 \sim 7 \mu m$ で、比 D/D_n が 1.2 以下であることを特徴とする請求項 4 乃至 10 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 12】

前記球形化トナーの表面が、一次粒子径の平均値が $5 nm \sim 100 nm$ である微粒子から成る外添剤によって被覆されていることを特徴とする請求項 4 乃至 11 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 13】

前記球形化トナーの粒子表面積に対する前記外添剤の被覆面積比率の平均値が10～100%であることを特徴とする請求項12に記載の画像形成装置。

【請求項14】

前記球形化トナーの表面が、一次粒子径の平均値が10nm～80nmである微粒子から成る外添剤によって、被覆面積比率の平均値が15～90%となるように被覆されていることを特徴とする請求項4乃至11のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項15】

前記外添剤が、シリカ、チタン、アルミナのいずれかを少なくとも1種類以上含有することを特徴とする請求項12乃至14のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項16】

前記外添剤が疎水化処理されていることを特徴とする請求項12乃至15のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項17】

前記外添剤がヘンシェルミキサーによって外添処理されたことを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項18】

前記球形化トナーが、磁性キャリアと共に使用される磁性二成分現像剤を構成する非磁性トナーであることを特徴とする請求項4乃至17のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項19】

前記像担持体として、導電性支持体上に少なくとも有機材料の電荷発生層、電荷輸送層が形成され、あるいはさらに保護層が形成された有機感光体を用いたことを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項20】

前記有機感光体の表面凹凸の周期の平均値が、トナーの体積平均粒径の10倍以上であることを特徴とする請求項19に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式の画像形成装置に関し、特に、乾式二成分あるいは一成分現像剤を用いた複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真方式の画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真方式には多様な方法が知られており、一般的には像担持体表面を帯電させ、帯電させた像担持体を露光して静電潜像を形成する。次いで、静電潜像にトナーを現像し、像担持体上にトナー像を形成する。さらに、中間転写体を介して、または直接的に像担持体上のトナー像を記録材上に転写し、この転写されたトナー像を加熱、圧力もしくはこれらの併用によって定着することにより、記録材上に画像が形成された記録物が得られる。なお、トナー像転写後の像担持体上に残ったトナーは、ブレード、ブラシ、ローラ等の既知の方法によりクリーニングされる。

【0003】

近年の電子写真技術の動向としてデジタル化及び高画質化が要求されており、例えば解像度は1200dpi以上の高解像のものが検討されており、これを実現するために従来以上に高精細の画像形成方式が望まれている。潜像を可視化するトナー及び現像剤に対しても、高精細画像を形成するためにさらなる小粒径化が検討され実現化されつつある。また、画像のデジタル化に対応するために、画像を形成するドットの再現性が要求されており、ドットを形成するトナーに均一性が求められている。このため、従来主に用いられてきた機械的な粉碎方式によって作製された形状が不均一な粉碎トナーよりも、熱気流、流動造粒法により粉碎トナーに球形処理を施したトナーや、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによる重合トナー等の球形トナーの方が有利である。

【0004】

しかし、球形トナーを用いた場合、弾性部材からなるブレードを像担持体に押し当ててトナーを除去するクリーニングブレードを用いたクリーニング方式や、弾性部材からなるローラを像担持体に押し当てて回転することによりトナーを除去するクリーニングローラ方式において、クリーニング不良による画像不良が発生しやすいという問題点がある。クリーニングブレードやクリーニングローラを用いたクリーニング装置は、構成が簡単で、装置の小型化が容易で、コスト面も有利なので、広く実用化されている。

【0005】

この対策として、特開平9-96965号公報の発明、特開平9-114232号公報の発明では、転写工程後の感光体上に残留した球形トナーに対して各種除電手段を用い、残留トナーの帯電量を低減してクリーニング性を改善している。しかしながら、上記除電手段を新たに設けることは部品点数の増加や製造コストの増加に直結する。

また、特開平5-333757号公報の発明、特開平6-167825号公報の発明、および特開平6-167826号公報の発明の開示では、電子写真感光体の表面粗さ、トナーの粒径分布、トナーへの無機微粒子添加量によってトナーと感光体間の付着力の平均値及び分布の範囲を規定し、クリーニングブレードを用いて球形トナーをクリーニングする場合でもクリーニング不良が生じないようにしている。トナーと感光体間の付着力は、トナーの帯電に起因する静電的付着力とそれ以外のファンデルワールス力、液架橋力、分子間力等に起因した非静電的付着力から構成されるが、上記公報ではトナー付着力を非静電的付着力と静電的付着力に分類して検討していない。また、トナーの付着力はトナーの粒径や帯電量に依存して変化し、クリーニング不良を含めた画像不良の発生しないトナー付着力の範囲はトナーの粒径や帯電量によって異なるが、上記公報ではトナーの粒径や帯電量と適切なトナー付着力の範囲の関係が記載されていない。

【0006】

上記の対策は、転写されずに像担持体上に残った球形化したトナーをクリーニングするための対策だが、球形トナーは不定形のトナーに比べて転写効率が良好なので、転写効率をさらに向上させて像担持体上の転写残トナー量を低減すればクリーニング不良の発生が抑制されるため、画像不良を抑制するには転写効率を向上させる対策が有効である。また、転写効率が向上すると、クリーニングによって回収されたトナーの廃棄量が低減するため、転写効率の向上は環境面に対しても有効である。さらに、リサイクル機構を設けてクリーニングによって回収されたトナーを再利用する場合や、クリーニング手段を設けずに像担持体を帯電する工程や像担持体上にトナーを現像する工程で転写残トナーを回収するクリーナレス方式の画像形成装置においても、様々なストレスによって回収されたトナーの特性が通常のトナーに対して変化している場合が多いので、回収されたトナーによる画像不良が発生しやすく、回収するトナー量が少ないほど画像不良の発生を抑制することができるため、さらなる転写効率の向上が求められている。

【0007】

転写効率を上げる対策として、像担持体とトナー間の付着力を低減する手段を設ける技術が開示されている。特開平10-73992号公報の発明、特開平10-207098号公報の発明、特開平11-45011号公報の発明、特開2000-89587号公報の発明では、像担持体上にトナーより小粒径の微粒子を塗布する方法が提案され、また特開平10-161425号公報の発明、特開2000-89548号公報の発明、特開2000-89587号公報の発明、特開2000-292966号公報の発明では、トナーに外添した微粒子を像担持体上に付着させる方法が提案されている。像担持体上に付着した微粒子は像担持体とトナー間の接触面積を低減し、像担持体とトナー間の付着力が小さくなり、像担持体表面に付着したトナーが容易に転写するため転写効率が向上する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような方法では、像担持体上への微粒子の均一塗布が困難であり、微粒子の濃度ムラに起因する画像の濃度ムラが生じやすい、像担持体に塗布された微粒子がクリーニング等のストレスによって像担持体を傷つけて画像不良を生じやすい、像担持

体から剥離した微粒子がトナーやキャリアに付着して帯電性や流動性を変化して現像及び転写不良を生じやすい等の問題点がある。本発明は以上の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、転写効率が高く、画像不良が生じない高画質の画像形成装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明によると、少なくとも、像担持体に静電潜像を形成する手段と、前記像担持体上にトナーによる画像を形成する現像手段と、前記像担持体上に形成されたトナー像を中間の転写体、または記録材上に転写する転写手段とを有する画像形成装置において、前記転写手段が転写体を像担持体に当接させ、かつ前記像担持体と転写体間には電界が形成され、前記像担持体とトナー間付着力の常用対数の分布における標準偏差が0.4以下であることを特徴とする画像形成装置である。

10

請求項2の発明によると、請求項1に記載の画像形成装置において、前記像担持体とトナー間付着力の平均値を F (nN)、前記トナーの体積平均粒径を D (μm)、前記トナー1粒子当たりの帯電量の平均値を Q (fC)とし、 F が(1)式によって表され、 $F = \alpha D + \beta (Q/D)^2$ (1)、 α が3 (nN/ μm)以下であり、かつ β が90 (nN $\cdot\mu\text{m}^2$ /fC 2)以下であることを特徴とする。

請求項3の発明によると、請求項1または請求項2に記載の画像形成装置において、前記トナー1粒子当たりの帯電量の平均値 Q (fC)を前記トナーの体積平均粒径 D (μm)の二乗で割った値 Q/D^2 の絶対値が、0.01~0.3 (fC/ μm^2)であることを特徴とする。

20

請求項4の発明によると、請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーが、球形化処理された球形化トナーであることを特徴とする。

請求項5の発明によると、請求項4に記載の画像形成装置において、前記球形化トナーが、重合法により作製されたことを特徴とする。

請求項6の発明によると、請求項4または5に記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの平均円形度が、0.95~1.0であることを特徴とする。

請求項7の発明によると、請求項4乃至6のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーが、円形度が0.95以下のトナーの割合が15%以下であることを特徴とする。

30

請求項8の発明によると、請求項4または5のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの平均円形度が0.97~1.0で、円形度が0.95以下のトナーの割合が10%以下であることを特徴とする。

請求項9の発明によると、請求項4乃至8のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの体積平均粒径 D が3~9 μm であることを特徴とする。

請求項10の発明によると、請求項4乃至9のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの体積平均粒径 D と個数平均粒径 D_n の比 D/D_n が1.3以下であることを特徴とする。

請求項11の発明によると、請求項4乃至10のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの体積平均粒径 D が4~7 μm で、比 D/D_n が1.2以下であることを特徴とする。

40

請求項12の発明によると、請求項4乃至11のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの表面が、一次粒子径の平均値が5 nm~100 nmである微粒子から成る外添剤によって被覆されていることを特徴とする。

請求項13の発明によると、請求項12に記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの粒子表面積に対する前記外添剤の被覆面積比率の平均値が10~100%であることを特徴とする。

請求項14の発明によると、請求項4乃至11のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーの表面が、一次粒子径の平均値が10 nm~80 nmである微粒子から成る外添剤によって、被覆面積比率の平均値が15~90%となるように被覆されてい

50

ることを特徴とする。

請求項 15 の発明によると、請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記外添剤が、シリカ、チタン、アルミナのいずれかを少なくとも 1 種類以上含有することを特徴とする。

請求項 16 の発明によると、請求項 12 乃至 15 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記外添剤が疎水化処理されていることを特徴とする。

請求項 17 の発明によると、請求項 12 乃至 16 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記外添剤がヘンシェルミキサーによって外添処理されたことを特徴とする。

請求項 18 の発明によると、請求項 4 乃至 17 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記球形化トナーが、磁性キャリアと共に使用される磁性二成分現像剤を構成する非磁性トナーであることを特徴とする。

請求項 19 の発明によると、請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載の画像形成装置において、前記像担持体として、導電性支持体上に少なくとも有機材料の電荷発生層、電荷輸送層が形成され、あるいはさらに保護層が形成された有機感光体を用いたことを特徴とする。請求項 20 の発明によると、請求項 19 に記載の画像形成装置において、前記有機感光体の表面凹凸の周期の平均値が、トナーの体積平均粒径の 10 倍以上であることを特徴とする。

このような構成によれば、トナーと像担持体間の付着力分布を適切に制御することにより、転写効率が高く、画像不良が生じない高画質の画像形成装置を提供することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の画像形成装置について、図面を参照して詳細に説明する。

本発明の画像形成装置は、像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成手段、像担持体上の潜像上にトナー像を形成する現像手段、像担持体上に形成されたトナー像を中間転写体、または記録材上に転写する転写手段、記録材上のトナー像を定着する定着手段、転写されずに像担持体上に残ったトナーを除去・回収するためのクリーニング手段を有する。

【0011】

図 1 は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図 1 において、静電潜像担持体である感光体ドラム 21 の周囲には、該ドラム表面を帯電するための帯電装置 22、一様帯電処理面に潜像を形成するための露光装置 23、ドラム表面の潜像に帯電トナーを付着することでトナー像を形成する 4 つの現像装置 24、形成されたドラム上のトナー像を中間転写体である中間転写ベルト 27 上へ転写し、中間転写ベルト 27 上のトナー像を記録材上に転写する転写装置 25、記録紙上のトナーを定着する定着装置 30、ドラム上の残留トナーを除去・回収するためのクリーニング装置 33、ドラム上の残留電位を除去するための除電装置 34 が順に配設されている。

【0012】

まず、感光ドラム 21 は帯電ローラ 22 によって表面を一様に帯電される。図 1 の例では、帯電ローラを用いて感光ドラム 21 を帯電しているが、コロトロンやスコロトロン等のコロナ帯電を用いても良い。帯電ローラを用いた帯電は、コロナ帯電を用いた場合よりもオゾン発量が少ない利点がある。

帯電した感光体ドラム 21 に画像情報に応じてレーザー光線 23 が照射され、静電潜像が形成される。感光ドラム 21 上の帯電電位や露光部位を電位センサで検出し、帯電条件や露光条件を制御することもできる。

【0013】

次に、現像装置 24 によって、静電潜像が形成された感光体ドラム 21 上にトナー像が形成される。現像装置 24 は、黒 (B)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y) の各トナーに対応した 4 つの現像装置 24 B、24 C、24 M、24 Y からなり、各現像装置によって感光体ドラム 21 上に形成されたトナー像は、中間転写ベルト 27 上に順次重ねあわされる。

【0014】

10

20

30

40

50

現像装置 24 が、トナーとキャリアから成る二成分現像剤を用いた二成分現像装置である場合の構成例を図 4 に示す。この例では、現像剤がスクリュウ 41 によって攪拌・搬送され、現像スリーブ 42 に供給される。現像スリーブ 42 に供給される現像剤はドクターブレード 43 によって規制され、供給される現像剤量はドクターブレード 43 と現像スリーブ 42 との間隔であるドクターギャップによって制御される。ドクターギャップが小さすぎると、現像剤量が少なすぎて画像濃度不足になり、逆にドクターギャップが大きすぎると、現像剤量が過剰に供給されて感光体ドラム 21 上にキャリア付着が発生するという問題が生じる。現像スリーブ 42 には、周表面に現像剤を穂立ちさせるように磁界を形成する磁石が備えられており、この磁石から発せられる法線方向磁力線に沿うように、現像剤が現像スリーブ 42 上にチェーン状に穂立ちされて磁気ブラシが形成される。現像スリーブ 42 と感光体ドラム 21 は、一定の間隙（現像ギャップ）を挟んで近接するように配置されていて、双方の対向部分に現像領域が形成されている。現像スリーブ 42 は、アルミニウム、真鍮、ステンレス、導電性樹脂などの非磁性体を円筒形に形成しており、不図示の回転駆動機構によって回転されるようになっている。磁気ブラシは、現像スリーブ 42 の回転によって現像領域に移送される。現像スリーブ 42 には不図示の現像用電源から現像電圧が印加され、磁気ブラシ上のトナーが現像スリーブ 42 と感光体ドラム 21 間に形成された現像電界によってキャリアから分離し、感光体ドラム 21 上の静電潜像上に現像される。なお、現像電圧には交流を重畳させても良い。なお、現像ギャップは、現像剤粒径の 5～30 倍程度、現像剤粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ であれば $0.5\text{ mm}\sim 1.5\text{ mm}$ に設定することが可能である。これより広くすると、望ましいとされる画像濃度がでにくくなる。また、ドクターギャップは、現像ギャップと同程度かやや大きくする必要がある。感光体ドラム 21 のドラム径やドラム線速、現像スリーブ 42 のスリーブ径やスリーブ線速は、複写速度や装置の大きさ等の制約によって決まる。ドラム線速に対するスリーブ線速の比は、必要な画像濃度を得るために 1.1 以上にする必要がある。なお、現像後の位置にセンサを設置し、光学的反射率からトナー付着量を検出してプロセス条件を制御することもできる。

【0015】

磁気ブラシを構成するキャリアには、鉄粉、フェライト粉、磁性粒子を分散した樹脂粒子等の磁性を有する粉体、及び電気特性を制御するために樹脂などで表面を被覆した磁性粉体が好ましく使用される。磁気ブラシを構成するキャリアとしては、感光体ドラム 21 表面へのダメージを軽減するために球形の粒子を用いるのが好ましく、平均粒径は $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。キャリアの平均粒径が大きすぎると最密状態に配置してあっても曲率半径が大きく、感光体ドラム 21 と接触していない面積が増え、トナー像のかけや抜けが発生する。逆に平均粒径があまり小さすぎると、交流電圧を印加する場合には、粒子が動きやすくなって粒子間の磁力を上回り、粒子が飛散してキャリア付着の原因になってしまう。

【0016】

キャリアの平均粒径は、特に $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに、キャリアの体積抵抗率が低すぎると、現像電圧の印加時にキャリアに電荷が注入され、感光体ドラム 21 へのキャリア付着を起こしたり、感光体の絶縁破壊を起こしたりするため、体積抵抗率が $10^3\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以上のキャリアを使用する必要がある。

【0017】

図 1 の例では 4 つの現像装置が感光体ドラムを囲むように設置されているが、本発明はこの構成には限定されず、4 つの現像装置が回転等の動きによって交互に感光体ドラムに接するように構成しても良い。また、図 4 の例では現像装置として二成分現像装置を用いているが、本発明は二成分現像装置に限定されるものではなく、現像スリーブ上に形成したトナー薄層を電界で感光体上に現像する一成分現像装置を用いてもよい。

【0018】

感光ドラム 21 上に形成されたトナー像は、感光ドラム 21 と中間転写ベルト 27 が接触する転写ニップに搬送される。中間転写ベルト 27 に接触するローラ 26b に不図示の転

10

20

30

40

50

写用電源によってトナーと逆極性の転写電圧が印加され、中間転写ベルト27と感光ドラム21間に作用する転写電界によって感光ドラム21上に形成されたトナー像が中間転写ベルト27上へ転写される。フルカラー画像を形成する場合、1色目のトナー像が中間転写ベルト27上へ転写されると、感光ドラム21上に残留したトナーはクリーニング装置33によって除去され、除電装置34によってドラム上の残留電位が除去され、感光ドラム21上に2色目のトナー像が作像され、1色目のトナー像が形成されている中間転写ベルト27上へ2色目のトナー像が転写され、同様にして、4色のトナー像が中間転写ベルト27上へ転写される。なお、中間転写ベルト27は、感光ドラム21と接離可能で、トナー像の転写が実施されていない時は感光ドラム21から隔離している。不図示の給紙トレイから搬送された記録材29が転写ニップに進入し、中間転写ベルト27上に形成されたトナー像が、ローラ26bに印加される転写電圧によって記録材29上に一括して転写される。感光ドラム21から中間転写ベルト27への転写を1次転写、中間転写ベルト27から記録材29への転写を2次転写とする。2次転写後に中間転写ベルト27上に残留したトナーは、中間転写ベルト用のクリーニング装置28によって中間転写ベルト27上から除去される。なお、クリーニング装置28は中間転写ベルト27と接離可能で、トナー像の転写が実施されている時は中間転写ベルト27から隔離している。中間転写ベルト27は、高分子フィルムや合成ゴム等にカーボンブラック等の導電性フィラーを添加したものが用いられ、体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ に調整される。

【0019】

図1の例で中間転写部材として用いた転写ベルト代わりに転写ローラを用いてもよいが、転写ベルトは転写ローラに比べて転写ニップを広くとれる利点がある。

【0020】

未定着のトナー像が載った記録材は、定着ローラ31と加圧ローラ32によって記録材に一定の熱と圧力を加わり、トナーが記録材上に定着される。なお、定着温度を一定に保つために、定着ローラ31には不図示のサーミスタが接触しており、定着ローラ31の温度制御を行なっている。定着ローラを用いた定着方式は、熱効率が高く、安全性に優れ、小型化が可能で、低速から高速まで適用範囲が広い。

【0021】

感光体ドラム21上及び中間転写ベルト27上に残留したトナーは、クリーニング装置33及び28によって除去されるが、クリーニング装置としてはクリーニングブレード、クリーニングローラ及びクリーニングブラシ等を用いることができ、またそれらを併用しても良い。また、これらのクリーニング部材にトナーと逆極性の電圧を印加して、クリーニングの効率を高めることもできる。

【0022】

なお、図1の例は一つの感光体ドラムと複数の現像装置を用いたカラー画像形成装置であるが、本発明はこの構成には限定されず、複数の感光体ドラムと現像装置を用いたカラー画像形成装置、一つの感光体ドラムと一つの現像装置を用いた白黒画像形成装置にも適用できる。

【0023】

本発明は、上記のような画像形成装置の例において、トナーの転写効率が高く、良好な画像品質が得られることを特徴としている。図1のような画像形成装置において、感光体上に形成されたトナー層が中間転写ベルトに転写する1次転写の転写効率を100%近くまで高くするには、感光体に接触しているトナー粒子を十分転写することが必要である。感光体に接触しているトナー粒子には、図5に示すように、トナーと感光体間の付着力、転写電界によるクーロン力が作用している。また、感光体に接触しているトナー粒子には、周辺のトナー粒子との付着力及び静電反発力が作用しているが、トナーと感光体間付着力やクーロン力に比べるとこれらの力は小さい。このため、感光体に接触しているトナー粒子を転写させるには、クーロン力をトナーと感光体間付着力よりも大きくする必要がある。したがって、感光体との付着力が小さなトナー粒子は低い転写電界で転写できるが、付着力が大きなトナー粒子を転写するには高い転写電界が必要となる。しかし、転写電界を

大きくすると、感光体と中間転写ベルト間で放電が生じやすくなる。放電が生じると、感光体と中間転写ベルト間の実質的な電界が低下してしまうために転写効率は良くならない。

【0024】

トナーは粒径や形状、帯電量等に分布を有しており、また感光体も凹凸等により表面が不均一なため、トナーと感光体間付着力には分布が生じる。本発明者らは、様々なトナーと感光体について、トナーと感光体間の付着力及び転写率の測定を実施し、付着力と転写率の関係を検討した。その結果、付着力分布の幅が狭い方が、また付着力の平均値が小さい方が高転写率となることを見出した。この理由は、前記のような付着力分布では、放電が生じる転写電界以下で転写しにくい付着力の大きなトナー粒子数の割合が低くなるためと

10

【0025】

本発明者らが実施したトナーと感光体間の付着力測定方法として用いた遠心分離法について説明する。トナーの付着力を測定する方法は、トナーの付着している物体からトナーを分離するのに必要な力を見積もる方法が一般的である。トナーを分離させる方法としては、遠心力、振動、衝撃、空気圧、電界、磁界等を用いた方法が知られている。この内、遠心力を利用した方法は定量化が容易で、かつ測定精度が高い。このため、本発明ではトナーと感光体間の付着力を測定する方法として、遠心分離法を用いた。以下、遠心分離によるトナー付着力測定方法について説明するが、I S & T N I P 7 t h p . 2 0 0 (1 9 9 1) などに記載されている方法が知られている。

20

【0026】

図2、図3は、本発明に係るトナー付着力測定装置の測定セル、遠心分離装置の一例を示す図である。

図2は、トナー付着力測定装置の測定セルの説明図である。図2において、1は測定セルであり、測定セル1は、トナーを付着させた試料面2aを有する試料基板2と、試料基板2から分離したトナーを付着させる付着面3aを有する受け基板3と、試料基板2の試料面2aと受け基板3の付着面3aの間に設けられたスペーサ4から構成される。

【0027】

図3は、遠心分離装置の一部断面図である。図3において、5は遠心分離装置であり、遠心分離装置5は、測定セル1を回転させるロータ6と、保持部材7を備えている。ロータ6は、自身の回転中心軸9に対して垂直な断面で穴形状であり保持部材7を設置する試料設置部8を有している。保持部材7は、棒状部7aと、棒状部7aに設けられ測定セル1を保持するセル保持部7b、測定セル1をセル保持部7bから押し出すための穴部7c、棒状部7aを試料設置部8に固定する設置固定部7dを備えている。セル保持部7bは、測定セル1を設置したときに、測定セル1の垂直方向がロータの回転中心軸9に垂直となるように構成される。

30

【0028】

上記の装置を用いてトナーと感光体間の付着力を測定する方法を説明する。まず、試料基板2上に直接感光体を形成するか、または感光体の一部を切り出して試料基板2上に接着剤で貼り付ける。次に、帯電したトナーまたは未帯電のトナーを、試料基板2上の感光体（試料面2a）上に付着させる。次に、図2のように、試料基板2、受け基板3及びスペーサ4を用いて測定セル1を構成する。測定セル1を、保持部材7をロータ6の試料設置部8に設置したときに、試料基板2が受け基板3とロータ6の回転中心軸9の間になるように、保持部材7のセル保持部7bに設置する。保持部材7を、測定セル1の垂直方向がロータの回転中心軸9に垂直となるように、ロータ6の試料設置部8に設置する。遠心分離装置5を稼働してロータ6を一定の毎分当たり回転数（即ち回転速度、以下、単に回転数と略記する）で回転させる。試料基板2に付着したトナーは回転数に応じた遠心力を受け、トナーの受ける遠心力がトナーと試料面2a間の付着力よりも大きい場合は、トナーが試料面2aから分離し、付着面3aに付着する。

40

【0029】

50

トナーの受ける遠心力 F_c は、トナーの重量 m 、ロータの回転数 f (rpm)、ロータの中心軸から試料基板のトナー付着面までの距離 r を用いて、式 (1) より求められる。

$$F_c = m \times r \times (2\pi f / 60)^2 \quad (1)$$

【0030】

トナーの重量 m は、トナーの真比重 ρ 、円相当径 d を用いて、式 (2) より求められる。

$$m = (\pi / 6) \times \rho \times d^3 \quad (2)$$

【0031】

式 (2) と式 (3) より、トナーの受ける遠心力 F_c は、式 (3) から求められる。

$$F_c = (\pi^3 / 5400) \times \rho \times d^3 \times r \times f^2 \quad (3)$$

【0032】

遠心分離終了後、保持部材 7 をロータ 6 の試料設置部 8 から取り出し、保持部材 7 のセル保持部 7b から測定セル 1 を取り出す。受け基板 3 を交換し、測定セル 1 を保持部材 7 に設置し、保持部材 7 をロータ 6 に設置し、ロータ 6 を前回よりも高回転数で回転させる。トナーの受ける遠心力が前回よりも大きくなり、付着力の大きなトナーが、トナーが試料面 2a から分離して付着面 3a に付着する。遠心分離装置の設定回転数を低回転数から高回転数へ変えて同様の操作を実施することにより、各回転数で受ける遠心力と付着力の大小関係に応じて、試料面 2a 上のトナーが付着面 3a に移動する。

【0033】

全ての設定回転数について遠心分離を実施後、各回転数の受け基板 3 の付着面 3a に付着したトナーの粒径を計測する。トナー粒径の測定は、光学顕微鏡で付着面 3a 上のトナーを観察し、CCD カメラを通して付着面の画像を画像処理装置に入力し、画像処理装置を用いて各トナーの粒径測定をおこなうことができる。ある回転数で分離したトナーの付着力は、トナーが分離した回転数における遠心力よりも小さく、分離する前の回転数における遠心力よりも大きいので、(3) 式により両者の遠心力を計算し、その平均値を付着力とした。

【0034】

上記の方法によって測定したトナーと感光体間付着力 (単位: N) の常用対数の分布の一例を図 6 に示す。図 6 のように、付着力分布は平均値 F と標準偏差 σ で特徴づけられる。なお、平均値 F は各トナーの付着力の常用対数について算術平均値 A を算出し、 $F = 10^A$ から求めた。

【0035】

F (nN) とトナー 1 粒子の帯電量の平均値 Q (fC) との関係の一例を図 7 に示す。なお、トナー 1 粒子の帯電量の平均値 Q は、細川ミクロン製の E-スパートアナライザーによって測定した。図 7 のように、トナーと感光体間付着力は、ファンデルワールス力や液架橋力等のトナー帯電量に依存しない非静電的付着力 F_{ne} とトナーの帯電量 Q に依存する静電的付着力 F_e の和となり、 F_e は Q^2 に比例して増加することがわかった。

【0036】

また、様々な体積平均粒径 D (μm) のトナーについて同様の測定を実施した結果、 F が (4) 式のように表せることがわかった。 α 、 β は係数である。

$$F = \alpha D + \beta (Q / D)^2 \quad (4)$$

【0037】

トナーと感光体間付着力の平均値 F は、トナーの粒径や帯電量に依存して (4) 式のように変化する。粒径や帯電量の平均値が同じ場合でも、付着力の平均値 F は係数 α 、 β によって異なり、係数 α 、 β の小さい方が付着力の平均値 F が小さい。

【0038】

トナーと感光体間の付着力分布は粒径分布や帯電量分布に依存し、粒径分布や帯電量分布の幅が狭いほど付着力分布の幅が狭くなる。また、(4) 式のように、粒径や帯電量による付着力の変化量が係数 α 、 β に依存しているため、付着力分布は係数 α 、 β に依存し、係数 α 、 β が小さいほど付着力分布の幅が狭くなる。

【0039】

10

20

30

40

50

(4) 式のように、トナーと感光体間付着力 F はトナーの帯電量 Q^2 に比例して増加する。一方、トナーに作用するクーロン力は Q に比例して増加する。 Q が小さすぎると、 F は小さくなるがクーロン力も小さくなるため転写できないトナー粒子が多くなり、転写率が低くなる。逆に、 Q が大きすぎると F が大きくなり、放電が生じる転写電界以下で転写できないトナー粒子が多くなり、転写率が低下する。このため、トナー帯電量 Q を適切な大きさになるように調整する必要がある。また、 Q はトナー粒径に依存しており、適切な Q の範囲はトナー粒径に応じて設定する必要がある。体積平均粒径 D の異なるトナーについて、E-スパートアナライザーを用いてトナー1粒子の帯電量の平均値 Q を測定した結果、 Q はほぼ D^2 に比例、つまりトナーの表面積に比例して増加することがわかった。したがって、 Q/D^2 の範囲を指定することによって、トナー粒径に応じた Q の範囲を設定することができる。

10

【0040】

本発明者らは、様々なトナーと感光体におけるトナーと感光体間の付着力測定結果と一次転写の転写率測定及び画像評価の結果について比較検討した結果、標準偏差 σ 、係数 α 及び β 、トナー1粒子当たりの帯電量 Q が以下に示す範囲となるようなトナーと感光体を用いることにより、高転写率で良好な画像が得られることを見出した。

【0041】

- (1) σ : 0.4 以下、より好ましくは 0.35 以下
- (2) α : $3 (nN/\mu m)$ 以下、より好ましくは 2.5 以下
- (3) β : $90 (nN \cdot \mu m^2 / fC^2)$ 以下、より好ましくは 75 以下
- (4) Q/D^2 の絶対値 : 0.01 ~ 0.3 ($fC/\mu m^2$)、より好ましくは 0.02 ~ 0.25

20

【0042】

次に、本発明の画像形成装置に用いられるトナーについて説明する。

本発明に用いられるトナーとしては、球形化处理された球形化トナーが好適に用いられる。また、本発明に用いられるトナーとしては、製造工程あるいは製造後の工程において球形化したトナーが好適に用いられる。ここで製造工程、および製造後の工程について説明する。製造後の工程において球形化したトナーとは、例えばトナーの構成材料である樹脂や着色剤などを混合攪拌後に熔融混練し、粉碎・分級して作製した粉碎トナーを熱や機械的な力で球形化したトナーで、製造工程において球形化したトナーとは、例えば分散重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の重合法により作製されたトナーである。特に、重合法はトナーの形状及び粒径制御の容易性、生産性等の点で優れており、本発明に用いられるトナーの作製方法としては好適である。

30

【0043】

まず、本発明の分散重合トナーから説明する。

本発明における樹脂粒子 A は親水性有機液体に、その親水性有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、これに前記親水性液体には溶解するが、生成する重合体は前記親水性液体にて膨潤されるか、あるいは殆ど溶解しない一種または二種以上のビニル単量体を加えて重合することにより製造される。

【0044】

前記の種粒子の形成時及び種粒子の成長反応時に用いる単量体の希釈剤としての親水性有機液体としては、メチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 t -ブチルアルコール、 s -ブチルアルコール、 t -アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール類などが代表的なものとして挙げられる。

40

50

【0045】

これらの有機液体は単独で、もしくは二種以上の混合物として用いることができる。なお、アルコール類及びエーテルアルコール類以外の有機液体と、上述のアルコール類及びエーテルアルコール類とを併用することで、有機液体が生成重合体粒子に対して溶解性をもたせない条件下で、有機液体のSP値を種々変化させて重合を行なうことにより、生成される粒子の大きさ、種粒子同士の合一及び新粒子の発生を抑制することが可能である。この場合の併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラブロムエタンなどのハロゲン化炭化水素類、エチルエーテル、ジメチルグリコール、シリオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メチラール、ジエチルアセタールなどのアセタール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの酸類、ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの硫黄、窒素含有有機化合物類、その他水も含まれる。

10

【0046】

また、重合開始時、重合途中、重合末期とそれぞれ混合溶媒の種類及び組成を変化させ、生成する重合体粒子の平均粒径、粒径分布、乾燥条件などを調整することができる。

【0047】

種粒子製造時、または成長粒子の製造時に使用される高分子分散剤の適当な例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有するアクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンジイミンなどの窒素原子またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、並びにメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類、または前記親水性モノマーとスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのベンゼン核を有するものまたはその誘導体、またはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体との共重合体、さらに、架橋性モノマー、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼンなどとの共重合体も使用可能である。

20

30

40

【0048】

これらの高分子分散剤は、使用する親水性有機液体、目的とする重合体粒子の種、及び種

50

粒子の製造か成長粒子の製造かにより適宜選択されるが、特に重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で、重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものが選ばれる。また、立体的に粒子同士の反撥を高めるために、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは分子量が1万以上のものが選ばれる。しかしあまり分子量が高いと、液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。また、先に挙げた高分子分散剤の単量体を一部、目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも安定化には効果がある。

【0049】

さらに、これら高分子分散剤とともにコバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、銅、錫、鉛、マグネシウムなどの金属またはその合金（特に粒径1 μm 以下のものが好ましい）、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素などの酸化物の無機化合物微粉体、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、燐酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えば、アラニン型「例えばドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン」などのアミノ酸型やベタイン型の両性界面活性剤を併用しても、生成重合体粒子の安定性及び粒径分布の改良をさらに高めることができる。

【0050】

一般に、種粒子製造時の高分子分散剤の使用量は目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異なるが、親水性有機液体に対し0.1重量%～10重量%、好ましくは1～5重量%である。高分子分散安定剤の濃度が低い場合には、生成する重合体粒子は比較的大粒径のものが得られ、濃度の高い場合には小粒径のものが得られるが、10重量%を越えて用いても小径化への効果は少ない。

【0051】

また、前記のビニル単量体とは、親水性有機液体に溶解可能なものであり、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルエチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸、もしくはメタクリル酸誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類などからなる単独または相互の混合物及びこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との相互の混合物を意味する。

【0052】

また、本発明における前記の重合体は、耐オフセット性を高めるために、重合性の二重結

10

20

30

40

50

合を二個以上有するいわゆる架橋剤の存在下に重合させたものであっても良い。好ましく用いられる架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物、及び三個以上のビニル基を持つ化合物が挙げられ、これらは単独または混合物などで用いられる。

10

【0053】

このように架橋された種粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行った場合には、成長する重合体粒子の内部が架橋されたものとなる。また一方で、成長反応に用いるビニル単量体溶液に上記の架橋剤を含有させた場合には、粒子表面が硬化された重合体を得られる。

【0054】

また、平均分子量を調節する目的として、連鎖移動定数の大きな化合物を共存させて重合を行わせるものに、例えば、メルカプト基をもつ低分子化合物や四塩化炭素、四臭化炭素が挙げられる。

【0055】

また、前記単量体の重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウムなどの過硫酸化物系重合開始剤、これにチオ硫酸ナトリウム、アミンなどを併用した系などが用いられる。重合開始剤濃度は、ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部が望ましい。

20

【0056】

種粒子を得るための重合条件は、重合体粒子の目標平均粒径、目標粒径分布に合わせて、親水性有機液体中の高分子分散剤、ビニル単量体の濃度、及び配合比が決定される。一般に、粒子の平均粒径を小さくしようとするならば、高分子分散剤の濃度を高く、また平均粒径を大きくしようとするならば、高分子分散剤の濃度が低く設定される。一方、粒径分布を非常に鋭くしようとするならば、ビニル単量体濃度を低く、また、比較的広い分布でもよい場合は、ビニル単量体濃度は高く設定される。

30

【0057】

粒子の製造は親水性有機液体に、高分子分散安定剤を完全に溶解した後、一種または二種以上のビニル単量体、重合開始剤、その他必要ならば無機微粉末、界面活性剤、染料、顔料などを添加し、30~300rpmの通常の攪拌にて、好ましくはなるべく低速で、しかもパドル型よりもタービン型の攪拌翼を用いて、槽内の流れが均一になるような速度で攪拌しながら、用いた重合開始剤の重合速度に対応した温度にて加熱し重合が行なわれる。なお、重合初期の温度が生成する粒子種に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度まで上げ、重合開始剤を少量の溶媒に溶解して投入した方が望ましい。重合の際には窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性気体にて反応容器内の空気中の酸素を十分に追い出す必要がある。この酸素パージが不十分であると微粒子が発生し易い。重合を高重合率域で行なうには5~40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径、粒子径分布の状態で重合を停止させたり、また重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行なうことにより重合速度を速めることができる。

40

【0058】

重合終了後は、そのまま染着工程に用いてもよいし、沈降分離、遠心分離、デカンテーションなどの操作により不必要な微粒子、残存モノマー、高分子分散安定剤などを除いた後に、重合体スラリーとして回収して染着を行なってもよいが、分散安定剤を除去しない方が染着の安定性は高く、不要な凝集が抑制される。

50

【0059】

本発明における染色は次のようなものである。即ち、樹脂粒子Aを溶解せしめない有機溶媒中に樹脂粒子Aを分散し、この前または後に前記溶媒中に染料を溶解させ、前記染料を樹脂粒子A中に浸透させ着色せしめた後、前記有機溶媒を除去して染色トナーを製造する方法において、前記染料の前記有機溶媒に対する溶解度(D1)及び前記樹脂粒子Aの樹脂に対する前記染料の溶解度(D2)の関係が、 $(D1)/(D2) \leq 0.5$ となる染料を選択使用する。これにより、樹脂粒子Aの深部まで染料が浸透(拡散)したトナーを効率よく製造することができる。この明細書における溶解度は25℃の温度で測定されたものと定義される。なお、染料の樹脂中への溶解度とは、染料の溶媒中への溶解度と全く同じ定義であり、樹脂中に染料が相溶状態で含有させることができる最大量を意味する。この溶解状態あるいは染料の析出状態の観察は顕微鏡を用いることにより容易に行なうことができる。樹脂に対する染料の溶解性を知るには、上記した直接観察による方法の代わりに間接的な観察方法によってもよい。この方法は樹脂と溶解度係数が近似する液体、即ち樹脂をよく溶解する溶媒を用い、この溶媒に対する染料の溶解度を樹脂に対する溶解度として定めてもよい。

【0060】

着色に使用する染料としては、前述のように使用する有機溶媒への該染料の溶解度(D1)より樹脂粒子を構成する樹脂への該染料の比 $(D1)/(D2)$ が0.5以下である必要がある。さらに $(D1)/(D2)$ が0.2以下とすることが好ましい。染料としては、上記の溶解特性を満たせば特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料などの水溶性染料は環境変動が大きいおそれがあり、またトナーの電気抵抗が低くなり、転写率が低下するおそれがあるので、バット染料、分散染料、油溶性染料の使用が好ましく、特に油溶性染料が好ましい。また、所望の色調に応じて数種の染料が併用することもできる。染色される染料と樹脂粒子との比率(重量)は、着色度に応じて任意に選択されるが、通常は樹脂粒子1重量部に対して、染料1~50重量部の割合で用いるのが好ましい。例えば、染色溶媒にSP値の高いメタノール、エタノールなどのアルコール類を使用し、樹脂粒子としてSP値が9程度のスチレン-アクリル系樹脂を使用した場合、使用し得る染料としては、例えば、以下のような染料が挙げられる。

【0061】

C. I. SOLVENT YELLOW (6, 9, 17, 31, 35, 1, 102, 103, 105)
 C. I. SOLVENT ORANGE (2, 7, 13, 14, 66)
 C. I. SOLVENT RED (5, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 157, 158)
 C. I. SOLVENT VIOLET (31, 32, 33, 37)
 C. I. SOLVENT BLUE (22, 63, 78, 83~86, 91, 94, 95, 104)
 C. I. SOLVENT GREEN (24, 25)
 C. I. SOLVENT BROWN (3, 9) など。

【0062】

市販染料では例えば保土谷化学工業社製の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8やBASF社製のsudan染料、Yellow-140, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670や三菱化成社製のダイアレジン、Yellow-3G, F, H2G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, HS, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-Aやオリエント化学社製のオイルカラー、Yellow-3G, GG-S, #105, Orange-PS, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Gre

10

20

30

40

50

en-BG, #502、Blue-BOS, HN、Black-HBB, #803, EE, EX、住友化学工業社製のスミプラスト、ブルーGP, OR、レッドFB, 3B、イエローFL7G, GC、日本化薬社製のカヤロン、ポリエステルブラックEX-SH3、カヤセットRed-BのブルーA-2Rなどを使用することができる。もちろん染料は樹脂粒子と染着時に使用する溶媒の組み合わせで適宜選択されるため、上記例に限られるものではない。

【0063】

染料を樹脂粒子に染着させるために用いる有機溶媒としては、使用する樹脂粒子が溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすもの、具体的には溶解性パラメーター（SP値）の差が1.0以上、好ましくは2.0以上のものが使用される。例えば、スチレン-アクリル系樹脂粒子に対しては、SP値が高いメタノール、エタノール、n-プロパノールなどのアルコール系、あるいはSP値が低いn-ヘキサン、n-ヘプタンなどを使用する。SP値の差があまりに大きすぎると、樹脂粒子に対する濡れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、最適なSP値の差は2~5が好ましい。

【0064】

染料を溶解した有機溶媒中に樹脂粒子を分散させた後、液温度を樹脂粒子のガラス転移温度以下に保ち、攪拌することが好ましい。これにより、樹脂粒子の凝集を防ぎながら染着することが可能となる。攪拌の方法は市販されている攪拌機、例えばホモミキサー、マグネチックスタラーなどを用いて攪拌すればよい。また、分散重合などで重合終了時得られるスラリー、つまり有機溶媒中に重合樹脂粒子が分散している状態の分散液に、染料を直接添加して前記の条件にて加熱攪拌してもよい。加熱温度がガラス転移温度超過の場合は樹脂粒子同士の融着が生じてしまう。染着後のスラリーを乾燥する方法としては、特に限定はされないが、濾過した後に減圧乾燥あるいは濾別しないで直接減圧乾燥すればよい。本発明において濾別した後に風乾または減圧乾燥して得られた着色粒子は、凝集は殆どなく、投入した樹脂粒子の粒度分布を殆ど損なわないで再現する。

【0065】

次に、本発明の懸濁重合トナーについて説明する。

懸濁重合に使用される重合性単量体はビニル基を有するモノマーであり、具体的には以下のようなモノマーが挙げられる。即ち、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ブチルスチレン、オクチルスチレンなどのスチレン及びその誘導体が挙げられ、なかでもスチレン単量体が最も好ましい。他のビニル系単量体として、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロベニルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物類、ビニルナフタレンなどを挙げることができ、これらの単量体を単独あるいは混合して用いることができる。

【0066】

単量体組成物中には、架橋重合体を生成させるために、次のような架橋剤を存在させて懸

濁重合させてもよい。架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジェチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリルロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリルオキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなどが挙げられる。

【0067】

架橋剤の使用量が多過ぎると、トナーが熱で溶融しにくくなり、熱定着性、熱圧定着性が劣ることになる。

また、架橋剤の使用量が少くな過ぎると、トナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が低下し、熱ロール定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでロール表面に付着し、次の紙に転写するという、コールドオフセットが発生してしまう。

従って、用いる架橋剤量は、重合性単量体100重量部に対して0.001~15重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

【0068】

また、得られるトナーのオフセット防止のために、重合組成物に離型剤を含有させることができる。離型剤としては低分子量のポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。この低分子量オレフィン重合体は、着色剤と共に重合性単量体中に分散させておくのが好ましい。なお、離型剤は重合性単量体100重量部に対して1~15重量部使用することが好ましい。離型剤の使用量が1重量部未満では、得られたトナーが十分な離型効果をもたず、ローラ上にオフセットしやすくなる。逆に使用量が15重量部を超過すると、トナーから離型剤が摩擦帯電付与部材にスベントするようになるし、また、トナーの流動性が極めて悪くなる。

【0069】

単量体に含有される着色剤としては、従来知られている染料及びカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆してなるグラフト化カーボンブラックのような顔料が使用可能である。その他の着色剤としては、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系染料、ジスアゾ系染料などの染顔料がある。なお、これらの着色剤は、重合性単量体100重量部に対して0.1~30重量部使用できる。

【0070】

また、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。

【0071】

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製

10

20

30

40

50

）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0072】

分散安定剤としては次のものが使用可能である。即ち、ポリビニルアルコール、でん粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、珪藻土、金属酸化物粉末などが用いられる。これらは水に対して0.1～10重量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0073】

本発明において、重合開始剤は造粒後の単量体組成物を含む分散液中に添加してもよいが、個々の単量体組成物粒子に均一に重合開始剤を付与する点からは、造粒前の単量体組成物に含有させておくことが望ましい。このような重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス- (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メチキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスブチロニトリルなどのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシド、2, 4-ジクロリルベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなどの過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0074】

次に、本発明の乳化重合トナーについて説明する。

本乳化重合法では、無機分散剤または微粒子ポリマーの存在下で、水系媒体中にイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーをはじめとするトナー組成物を分散せしめ、アミン類により伸長反応あるいは架橋反応によりトナー粒子を形成させる。

【0075】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（3）と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0076】

ポリオール（1）としては、ジオール（1-1）および3価以上のポリオール（1-2）が挙げられ、（1-1）単独、または（1-1）と少量の（1-2）の混合物が好ましい。ジオール（1-1）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（1-2）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリス

10

20

30

40

50

リトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0077】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。

なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0078】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート(α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0079】

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、ト

リエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール（B 3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B 4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸（B 5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B 1～B 5のアミノ基をブロックしたもの（B 6）としては、前記 B 1～B 5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B 1および B 1と少量の B 2の混合物である。

【0080】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類（B）中のアミノ基 $[\text{NHx}]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NHx}]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NHx}]$ が 2 を超え、 $1/2$ 未満では、ウレア変性ポリエステル（i）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル（i）中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 $100/0 \sim 10/90$ であり、好ましくは $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$ である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0081】

本発明のウレア変性ポリエステル（i）は、ワンショット法、などにより製造される。ウレア変性ポリエステル（i）の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～100 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（ii）を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。（i）単独の場合は、数平均分子量は、通常 2000～15000、好ましくは 2000～10000、さらに好ましくは 2000～8000 である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0082】

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル（i）単独使用だけでなく、この（i）と共に、変性されていないポリエステル（ii）をトナーバインダー成分として含有させることもできる。（ii）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。（ii）としては、前記（i）のポリエステル成分と同様なポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（i）と同様である。また、（ii）は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。（i）と（ii）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（i）のポリエステル成分と（ii）は類似の組成が好ましい。（ii）を含有させる場合の（i）と（ii）の重量比は、通常 $5/95 \sim 80/20$ 、好ましくは $5/95 \sim 30/70$ 、さらに好ましくは $5/95 \sim 25/75$ 、特に好ましくは $7/93 \sim 20/80$ である。（i）の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。（ii）の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、（ii）の酸価は通常 1～30、好ましくは 5～20 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0083】

10

20

30

40

50

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル（i）を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。

また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0084】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～30000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0085】

ウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）を含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0086】

また微粒子ポリマーも無機分散剤と同様な効果が確認された。例えばMMAポリマー微粒子1、及び3 μ m、スチレン微粒子0.5及び2 μ m、スチレン-アクリロニトリル微粒子ポリマー1 μ m、PB-200H（花王製）、SGP（総研）、テクノポリマーSB（積水化成工業）、SGP-3G（総研）マイクロパール（積水ファインケミカル）、また上記の無機分散剤、微粒子ポリマーとの併用して使用可能な分散剤としては、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチ

ル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0087】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に短時間で蒸発除去する方法を採用することができる。なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0088】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル(i)や(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0089】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0090】

本発明に用いられるトナーは、平均円形度の高いものが好ましい。円形度は、(5)式により求められる値で、円形度が1に近いほど球形な粒子であることを示している。平均円

10

20

30

40

50

形度は、各トナー粒子の円形度を平均した値である。

円形度＝トナー粒子と同面積の円の周囲長／トナー粒子の周囲長 (5)

【0091】

図8はトナー粒子が感光体に付着している状態を示している。図8(a)、(b)のように、円形度が低いトナー粒子の場合は、トナー粒子と感光体の接触面積がトナー粒子の向きによって異なる。一方、図8(c)のように、円形度が高いトナー粒子の場合は、トナー粒子の向きによってトナー粒子と感光体の接触面積が変わらない。トナー粒子と感光体間付着力は、トナー粒子と感光体の接触面積に依存するため、円形度の低いトナー粒子は感光体に付着する向きによって付着力が異なる。円形度の低いトナー粒子の割合が高く、平均円形度が低いトナーは付着力分布の幅が広がる。このため、本発明に用いられるトナーは、平均円形度が0.95以上のものが好ましい。また、円形度の低いトナーの割合が低いほど良く、円形度が0.95以下のトナー粒子の割合が15%以下のものが好ましい。特に、平均円形度が0.97以上で、円形度が0.95以下のトナー粒子の割合が10%以下のものが好ましい。なお、トナーの円形度は、市販の画像解析装置を用いて光学顕微鏡または電子顕微鏡で観察したトナー画像を解析する方法や、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子社製)によって測定することができる。

10

【0092】

また、本発明に用いられるトナーの粒径は、体積平均粒径が $3\mu\text{m}$ ～ $9\mu\text{m}$ であるものが望ましい。トナーの体積平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下では、画像不良を発生しやすい粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粉トナーの割合が大きくなってしまい、体積平均粒径が $9\mu\text{m}$ 以上では電子写真画像の高画質化の要求に対応するのが困難である。

20

【0093】

また、本発明では粒径分布の狭いトナーが好ましく用いられる。粒径分布の広さを示す指標として体積平均粒径 D と個数平均粒径 D_n の比 D/D_n が用いられる。 D/D_n が小さいと粒径分布が狭く、本発明に用いられるトナーとしては D/D_n が1.3以下のトナーが望ましい。 D/D_n が大きいと粒径分布が広い。トナーの粒径分布が広いと、トナーの帯電量分布やトナーと感光体間の付着力分布が広くなり、転写できずに感光体上に残留するトナーが多くなり高転写率を実現することができない。本発明者らは、 D/D_n の異なるトナーを用いて転写特性を検討した結果、 D/D_n が1.3以上では十分な転写効率を得られないことが明らかになった。本発明で用いられるトナーとしては、体積平均粒径 D が $4\sim 7\mu\text{m}$ で、 D/D_n が1.2以下となるように調整したものが特に好ましい。

30

【0094】

本発明では、表面が外添剤によって被覆されているトナーが好ましく用いられる。本発明者らは、外添剤で表面を被覆した様々なトナーについて付着力及び帯電量を測定した結果から、トナーと感光体間の付着力及びトナーの帯電量が外添剤の材料、粒径及び外添剤被覆率に依存して変化することを見出した。このため、トナーと感光体間の付着力及びトナー帯電量が前記の高転写率で良好な画像が得られる条件を満たすためには、外添剤の材料、粒径及び外添剤被覆率を適切に選択及び調整する必要がある。なお、外添剤被覆率はトナー1粒子の表面積に対する外添剤の被覆面積比率で、トナー表面の電子顕微鏡画像を画像解析することによって計測することができる。

40

【0095】

本発明に用いられる外添剤としては、公知の有機微粒子及び無機微粒子を使用することができるが、無機微粒子、特にシリカ、チタン、アルミナのいずれかを少なくとも1種類以上使用することが好適である。これらの微粒子の場合は、環境安定性を考慮すると、疎水化処理を施したものが好適に用いられる。

前記疎水化処理は、疎水化処理剤と前記微粉末とを高温下で反応させて行なうことができる。疎水化処理剤としては特に制限はなく、例えばシラン系カップリング剤、シリコンオイル等を用いることができる。

【0096】

外添剤の粒径としては、一次粒子径の平均値が 5nm ～ 100nm のものが好ましく用いられ

50

る。外添剤の一次粒子径の平均値が5 nm未満では、画像形成装置内の様々なストレスによって、外添剤がトナー中に埋没してしまうために外添剤の効果が無くなってしまう。また、外添剤の一次粒子径の平均値が100 nmを超えると、外添剤がトナーから分離しやすくなり、分離した外添剤によって感光体等の画像形成装置の構成部材が損傷しやすい。

【0097】

トナーと感光体間の付着力は外添剤被覆率の増加と共に小さくなり飽和する傾向にあり、外添剤被覆率依存性や飽和値は外添剤の材料や粒径等に依存する。このため、外添剤被覆率の適切な範囲も外添剤の材料や粒径等によって異なるが、外添剤被覆率を少なくとも10%以上で100%以下に調整する必要がある。外添剤被覆率が10%未満では、トナーと感光体間の付着力を適切な大きさにするのが困難である。また、外添剤被覆率が100%を超えると、外添剤がトナーから分離しやすくなり、感光体等の画像形成装置の構成部材が損傷しやすい。本発明で用いられるトナーとしては、外添剤の一次粒子径の平均値が10 nm～80 nmで、被覆面積比率の平均値が15～90%となるように調整したものが特に好ましい。

【0098】

また、本発明に用いられる外添剤の外添方法は、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノフュージョン等の各種混合装置を用いた公知の外添方法を用いることができるが、特にヘンシェルミキサーを用いた方法が好ましく用いられる。また、本発明に用いられるトナーは、単独で磁性1成分トナーとして使用される磁性トナーとして使用されたり、単独で非磁性1成分現像剤として使用されたりすることもできるが、磁性キャリアとともに磁性2成分現像剤を構成する非磁性トナーとして用いることが好ましい。

【0099】

次に、本発明の画像形成装置に用いられる感光体について説明する。

本発明に用いられる感光体は、導電性支持体の上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層が形成されたもの、更に電荷輸送層の上に保護層が形成されたもの等が使用される。導電性支持体および電荷発生層としては、公知のものならば如何なるものでも使用することができる。本発明の感光体の材料としては、セレン及びその合金、アモルファスシリコン等の無機感光体材料でも良いが、有機感光体材料が好適である。

【0100】

また、感光体の表面は導電性支持体の表面性や感光体の形成条件等の影響で凹凸が生じるが、凹凸の周期がトナー粒径よりも十分大きければ、トナーと感光体間の付着力に対する影響は小さい。凹凸の周期がトナー粒径と同程度では、トナーが凸部に接触する場合は接触面積が小さいので付着力が小さくなるが、凹部に接触する場合は接触面積が大きいので付着力が大きくなる。凹凸の周期がトナー粒径よりも小さい場合は、トナーとの接触面積が小さいので付着力が小さくなるが、このような凹凸を形成するのは困難である。このため、感光体の表面は、凹凸の周期の平均値がトナーの体積平均粒径よりも十分大きく、少なくとも10倍以上にするのが好ましい。

【0101】

有機感光体の電荷発生顔料としては、例えばX型の無金属フタロシアニン、 π 型の無金属フタロシアニン、 τ 型の無金属フタロシアニン、 ϵ 型の銅フタロシアニン、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニルフタロシアニン等のフタロシアニン顔料やジスアゾ・トリスアゾ系顔料、アントラキノン系顔料、多環キノロン系顔料、インジゴ顔料、ジフェニルメタン、トリメチルメタン系顔料、シアニン系顔料、キノリン系顔料、ベンゾフェノン、ナフトキノロン系顔料、ペリレン顔料、フルオレノン系顔料、スクアリリウム系顔料、アズレニウム系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、ナフトロシアニン系顔料、ポルフィリン系顔料が使用できる。前記有機アクセプタ性化合物と組み合わせて使用が可能なこれら電荷発生顔料の感光層全体に占める量は0.1～40 wt%、好ましくは0.3～25重量%が適当である。

【0102】

また、有機正孔輸送物質としては公知のものが利用でき、例えば分子中にトリフェニルア

10

20

30

40

50

ミン部位を有する化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルメタン系化合物、オキサジアゾール系化合物、カルバゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、プタジエン系化合物、線状の主鎖が Si よりなるポリシラン系化合物、ポリビニルカルバゾール等高分子ドナー性化合物等が挙げられる。感光層全体に占める該正孔輸送物質の量は、10%以上、好ましくは20～60重量%が適当である。

【0103】

また、感光層用結着剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、並びにこれらの繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂を挙げることができる。これら結着剤の感光層全体に占める量は20～90%、好ましくは30～70重量%である。

【0104】

また、帯電性を改良する目的で感光層と導電性基体の間に下引き層を設けることができる。これらの材料としては前記結着剤材料の他に、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン等公知のものが利用できる。

【0105】

本発明で用いることができる導電性基体としては、公知のものが利用でき、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス等の金属板、金属ドラムまたは金属箔、アルミニウム、酸化錫、ヨウ化銅の薄膜を塗布または貼付したプラスチックフィルムあるいはガラス等が挙げられる。

【0106】

本発明の有機感光体をつくるには、前記電荷発生材料を有機溶媒中に溶解または、ボールミル、超音波等で分散して調整した電荷発生層形成液を浸漬法やブレード塗布、スプレー塗布等の公知の方法で基体上に塗布・乾燥し、その上に前記電荷輸送材料を前記の方法で塗布・乾燥して形成すればよい。

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0107】

(実施例1)

まず、本実施例に使用した球形トナーについて説明する。

スチレンモノマー40重量部にカーボンブラックMA100（三菱化成社製）20重量部と重合開始剤として2，2'-アゾビスイソブチロニトリルを0.5重量部加え、スリーワンモータ駆動攪拌翼、冷却器、ガス導入管、温度計を取り付けた500ml四つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下、室温で30分間攪拌し、フラスコ内の酸素を窒素で置換した。その後、70℃の湯浴中で6時間60rpmにて攪拌し、グラフトカーボンブラックを得た。次いで、

スチレンモノマー	50重量部	
n-ブチルメタクリレート	14.5重量部	40
1,3-ブタンジオールジメタアクリレート	0.5重量部	
t-ブチルアクリルアミドスルホン酸	3重量部	
低分子量ポリエチレン	2重量部	
(三井石油化学社製、三井ハイワックス210P)		
上記グラフトカーボンブラック	30重量部	

【0108】

上記の混合物をボールミルで10時間分散した。この分散液に2，2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび亜硝酸ナトリウムをそれぞれ1重量部ずつ溶解させた後、ポリビニルアルコールの2%水溶液250重量部に加え、特殊機化社製TKホモミキサー4200rpm、10分間にて攪拌して懸濁液を得た。上記懸濁液をスリーワンモータ駆動攪拌翼、

冷却器、ガス導入管、温度計を取り付けた500mlの四つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素気流下、室温で攪拌し、フラスコ内の酸素を窒素で置換した。その後、70℃の湯浴中で5～8時間、約100rpmにて攪拌して重合を完了させ懸濁重合粒子を作成した。この粒子100重量部を水／メタノール＝1／1（重量比）の混合液に固形分30％になるよう再分散し、荷電制御剤として $\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ を3重量部添加し、攪拌後濾過乾燥して、平均円形度が0.985、円形度が0.95以下のトナーの割合が8.2％、体積平均粒径Dが6.8 μm 、 D/D_n が1.19の重合粒子Aを得た。なお、平均円形度の測定はフロー式粒子像分析装置FPIA-1000（東亜医用電子社製）、体積平均粒径D及び個数平均粒径 D_n の測定はコールター社製粒径測定装置TA-11型を用いて実施した。

10

【0109】

上記重合粒子Aに、疎水化処理したシリカA（キャボット製TS-720、一次粒子径平均値14nm）をトナー量の0.6重量％、疎水化処理した酸化チタンA（テイカ製MT150A、一次粒子径平均値15nm）をトナー量の0.7重量％となるように配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して実施例1のトナーを作製した。

作製した実施例1のトナーについて、以下に述べる方法で外添剤被覆率を測定した。電子顕微鏡用観察基板にトナーを付着させ、トナーの付着した観察基板を金でコーティングし、トナーの表面を電子顕微鏡（日立製作所製走査電子顕微鏡S-4500）で観察した。トナー表面を3万倍に拡大した画像をパーソナルコンピュータに取り込み、画像処理ソフト（Media Cybernetics製Image-Pro Plus）を用いて外添剤の面積を計測し、トナー表面画像の面積に対する外添剤面積の比を計算して外添剤被覆率を求めた。5個以上のトナーについて外添剤被覆率を測定し、その平均値を求めた結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は47.0％となった。

20

【0110】

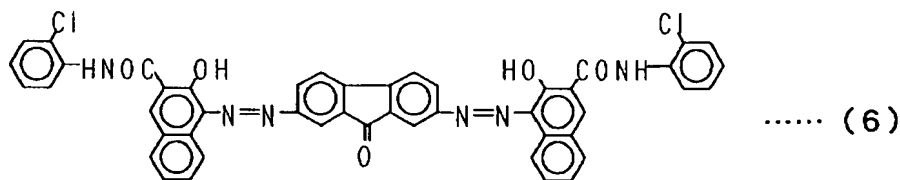
次に、本実施例に使用した感光体について説明する。

下記構造式（6）のビスアゾ顔料0.4重量部をブチラル樹脂（エスレックBL-S 積水化学（株）製）の5重量％テトラヒドロフラン溶液4重量部、及びテトラヒドロフラン7.6重量部とともにボールミリングし、ミリング後テトラヒドロフランを加えて2重量％に希釈し、電荷発生層形成用塗液を調整した。この感光液を $\phi 90\text{mm}$ のアルミニウム製感光体ドラムに浸漬法で塗布・乾燥させて電荷発生層を形成した。

30

【0111】

【化1】



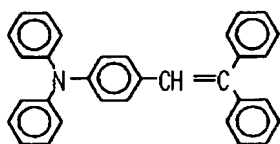
【0112】

次に、下記構造式（7）の正孔輸送物質を6.0重量部と、感光体バインダー樹脂としてシクロヘキシリデンビスフェノールポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成TS2050）9.0重量部を、テトラヒドロフラン67重量部に溶解し、これを浸漬法で電荷発生層上に塗布・乾燥させて、膜厚が20 μm の電荷輸送層を形成し、本実施例の有機感光体を作製した。

40

【0113】

【化2】



..... (7)

【0114】

本実施例の有機感光体の表面形状を日本真空技術製の触針式表面形状測定器DEKTA Kを用いて測定した結果、表面凹凸の周期の平均値は $570\mu\text{m}$ で、トナーの体積平均粒径の約80倍となった。

10

【0115】

リコー製カラー複写機Imagio Color 4000を用いて、一次転写における転写率及び画像評価を実施した。Imagio Color 4000では、現像では二成分現像方式、転写では中間転写ベルト方式を用いている。Imagio Color 4000で使用しているキャリアと実施例1のトナーを、トナー濃度が5重量%となるように混合して二成分現像剤を作製した。この二成分現像剤を充分混ぜ合わせた後、トナー帯電量を細川ミクロン製のE-スパートアナライザーによって測定した。本実施例のトナー帯電量の平均値 Q を D^2 で割った値の絶対値 Q/D^2 を表1に示す。

【0116】

20

Imagio Color 4000を改造し、一色のみを現像するようにし、さらに外部信号によって任意のタイミングで作像プロセスを止められるようにした。転写率は、感光体ドラム上に一定面積のベタ画像の潜像を書き込み、一次転写の途中で作像プロセスを止め、感光体ドラムユニットと転写ベルトユニットを複写機から取り出し、感光体上に現像された単位面積当たりのトナー重量 $(M/A)_P$ と転写ベルト上に転写した $(M/A)_T$ を測定し、以下の(8)式から求めた。なお、感光体及び転写ベルト上のトナー重量は、感光体及び転写ベルト上のトナーを粘着テープに付着させ、トナー付着前後の粘着テープの重量変化から求めた。

【0117】

転写率 $=100 \times (M/A)_T / (M/A)_P$ (8)

30

【0118】

また、画像評価は、文字や写真の混在した単色の画像を用いて、画像の一部が欠ける中抜け画像、画像周辺にトナーが付着するのチリ画像、非画像部にトナーが付着する地肌汚れ等の画像不良の発生状況と、ドットの再現性を評価した。なお、ドット再現性の評価は、 600dpi の孤立1ドットについて実施した。各評価項目に対する4段階の評価見本を用意し、画像を目視及びCCD顕微鏡カメラ(キーエンス社ハイパーマイクロスコプ)によって観察し、評価見本と比較することによって以下に示す4段階に評価した。

【0119】

(画像不良)

4:問題が無い、3:ほぼ問題が無い、2:やや問題がある、1:問題がある(ドット再現性)

40

4:良好、3:ほぼ良好、2:やや悪い、1:悪い

【0120】

本実施例の現像剤及び感光体を用いた場合の転写率測定及び画像評価の結果を表1に示す。なお、様々な転写電圧について転写率測定及び画像評価を実施し、適切な転写電圧を設定した。

遠心分離法を用いて、本実施例のトナーと感光体間の付着力を測定した。本実施例の有機感光体材料を、アルミ蒸着したPETフィルム上に塗布して有機感光体膜を形成した。このフィルムを直径 7.8mm の円板状に切り出し、遠心分離に使用する試料基板上にプラスチック用接着剤を用いて貼り付けた。圧縮空気によって本実施例の二成分現像剤からト

50

ナーを分離して感光体上に付着させ、遠心分離法を用いて帯電したトナーと感光体間の付着力を測定し、付着力分布の標準偏差 σ 及び平均値 F の値を求めた。同様に、未帯電トナーを感光体上に付着させて、トナーと感光体間の非静電的付着力の平均値 F_{ne} を測定した。 F 、 F_{ne} 、 Q 、 D から求めた(4)式の係数 α 、 β を表1に示す。なお、付着力測定に使用した装置及び測定条件は以下のとおりである。

【0121】

遠心分離装置：日立工機製CP100 α （最高回転数：100、000rpm、最大加速度：800、000g）

ロータ：日立工機製アングルロータP100AT

画像処理装置：インタークエスト製Hyper700

試料基板と受け基板：直径8mm、厚み1.5mmの円板で、材料はアルミニウム。

スペーサ：外径8mm、内径5.2mm、厚み1mmでのリングで、材料はアルミニウム

保持部材：直径13mm、長さ59mmの円筒で、材料はアルミニウム。

ロータの中心軸から試料基板のトナー付着面までの距離：64.5mm

設定回転数 f ：1000、1600、2200、2700、3200、5000、7100、8700、10000、15800、22400、31600、50000、70700、86600、100000（rpm）

【0122】

（実施例2）

重合粒子Aに、シリカAを0.14重量%、酸化チタンAを0.16重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して実施例2のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は14.8%となった。

【0123】

（実施例3）

重合粒子Aに、シリカAを0.3重量%、酸化チタンAを0.35重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して実施例3のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は27.2%となった。

【0124】

（実施例4）

重合粒子Aに、シリカAを0.9重量%、酸化チタンAを1.05重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して実施例4のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は64.8%となった。

【0125】

（比較例1）

重合粒子Aに、シリカAを0.045重量%、酸化チタンAを0.055重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して比較例1のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーEの外添剤被覆率の平均値は6.2%となった。

【0126】

（実施例5）

実施例1における重合工程において、特殊機化社製TKホモミキサーの回転数を8400rpmとし、平均円形度が0.987、円形度が0.95以下のトナーの割合が6.8%、体積平均粒径が5.0 μ m、 D/D_n が1.17の重合粒子Bを得た。重合粒子Bに、シリカAを0.8重量%、酸化チタンAを0.95重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して実施例5のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は43.7%となった。

10

20

30

40

50

【0127】

(実施例6)

実施例1における重合工程において、特殊機化社製TKホモミキサーの回転数を2200rpmとし、平均円形度が0.982、円形度が0.95以下のトナーの割合が9.5%、体積平均粒径が8.3 μ m、D/D_nが1.21の重合粒子Cを得た。重合粒子Cに、シリカAを0.4重量%、酸化チタンAを0.45重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して実施例6のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は41.0%となった。

【0128】

(比較例2)

ポリエステル樹脂（重量平均分子量25万）	80重量部
スチレンーメチルメタアクリレート共重合体	20重量部
酸価ライスワックス（酸価15）	5重量部
カーボンブラック（三菱化成工業社製、#44）	8重量部
含金属モノアゾ染料	3重量部

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130～140℃の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、ハンマーミルを用いて得られた混練物を約1mm～2mmに粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎して不定形の粒子Dを得た。この不定形粒子Dを、奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムにより回転数12000rpmで5分間処理して球形化し、平均円形度が0.961、円形度が0.95以下のトナーの割合が17.2%、体積平均粒径が6.1 μ m、D/D_nが1.47の球形粒子Eを得た。球形粒子Eに、シリカAを0.65重量%、酸化チタンAを0.75重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して比較例2のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は41.5%となった。

【0129】

(実施例7)

風力式分級機を用いて球形粒子Eを分級し、平均円形度が0.968、円形度が0.95以下のトナーの割合が12.3%、体積平均粒径が6.9 μ m、D/D_nが1.23の球形粒子Fを得た。球形粒子Fに、シリカAを0.6重量%、酸化チタンAを0.7重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して実施例7のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は45.8%となった。

【0130】

(比較例3)

不定形粒子Dを、奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムにより回転数12000rpmで30秒間処理して球形化し、風力式分級機を用いて分級し、平均円形度が0.938、円形度が0.95以下のトナーの割合が26.7%、体積平均粒径が7.1 μ m、D/D_nが1.26の球形粒子Gを得た。球形粒子Gに、シリカAを0.6重量%、酸化チタンAを0.7重量%配合し、ヘンシェルミキサーによって攪拌混合処理して比較例3のトナーを作製した。実施例1と同様にして外添剤被覆率を測定した結果、トナーの外添剤被覆率の平均値は35.7%となった。

【0131】

実施例2～7及び比較例1～3のトナーについて、実施例1と同様にしてトナー帯電量及び実施例1の感光体間との付着力を測定し、その結果得られた σ 、 α 、 β 、 Q/D^2 の値を表1に示す。また、実施例1と同様にして、実施例2～7及び比較例1～3の現像剤及び実施例1の感光体を使用して転写率及び画像評価を実施した結果を表1に示す。

【0132】

【表1】

10

20

30

40

実施例 及び 比較例	σ	α (nN/ μm)	β (nN $\cdot\mu\text{m}^2/\text{fC}^2$)	Q/D^2 (fC/ μm^2)	転写率 (%)	画像 不良	ドット 再現性
実施例 1	0.314	1.25	36.2	0.098	99.2	4	4
実施例 2	0.383	2.05	66.6	0.125	98.1	3	3
実施例 3	0.322	1.38	39.5	0.108	98.9	4	4
実施例 4	0.311	1.14	35.1	0.083	99.3	4	4
比較例 1	0.515	3.42	95.7	0.151	94.8	2	2
実施例 5	0.316	1.27	36.8	0.100	98.9	4	4
実施例 6	0.319	1.29	37.2	0.102	98.7	4	3
比較例 2	0.425	1.32	37.8	0.112	95.5	2	3
実施例 7	0.327	1.27	36.9	0.108	98.5	4	4
比較例 3	0.431	1.36	38.8	0.122	95.1	3	3

10

【0133】

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 7 は、いずれも σ 、 α 、 β 、 Q/D^2 の値が本発明の請求項に記載した範囲内にあり、転写効率が高く、画像不良が生じず、ドット再現性も良好である。これに対して、比較例 1 は、 σ 、 α 、 β の値が本発明の請求項に記載した範囲外にあり、転写効率が不十分で、画像不良が発生しやすく、ドット再現性も悪い。また、比較例 2 及び 3 は、 α 、 β 、 Q/D^2 の値は本発明の請求項に記載した範囲内にあるが、比較例 2 は D/D_n が大きく、比較例 3 は円形度が低いため、 σ の値が本発明の請求項に記載した範囲外にあり、転写効率が不十分である。

【0134】

【発明の効果】

本発明によれば、トナーと像担持体間の付着力分布を適切に制御することにより、転写効率が高く、画像不良が生じない高画質の画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】本発明に係る粉体付着力測定装置における測定セルの説明図である。

【図 3】本発明に係る粉体付着力測定装置の遠心分離装置の一部断面側面図である。

【図 4】本発明の現像装置の一例を示す概略構成図である。

【図 5】転写過程においてトナーに作用する力を説明する説明図である。

【図 6】トナーと感光体間付着力の常用対数の分布を示すグラフである。

【図 7】トナーと感光体間付着力の平均値 F とトナー帯電量の平均値 Q との関係を示すグラフである。

【図 8】感光体上のトナー付着状態を示すモデル図である。

【符号の説明】

- 1 測定セル
- 2 試料基板
- 2 a 試料面
- 3 受け基板
- 3 a 付着面
- 4 スペーサ
- 5 遠心分離装置

20

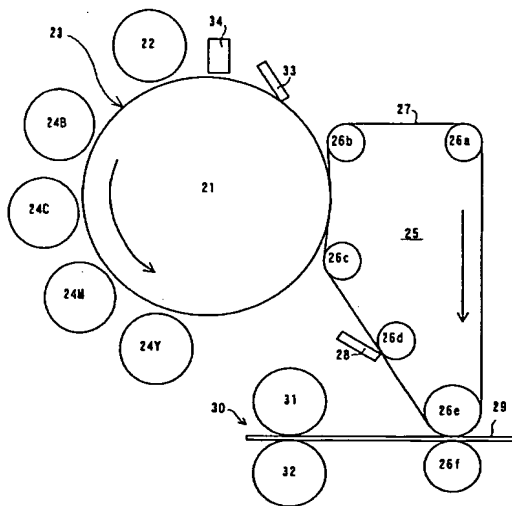
30

40

50

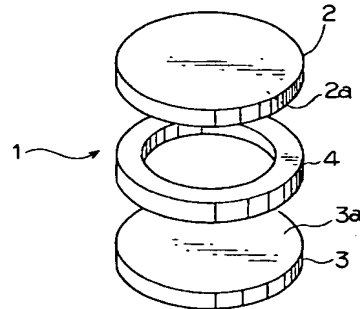
- 6 ロータ
- 7 保持部材
- 7 a 棒状部
- 7 b セル保持部
- 7 c 穴部
- 7 d 設置固定部
- 8 試料設置部
- 9 回転中心軸
- 2 1 感光体ドラム
- 2 2 帯電ローラ
- 2 3 露光
- 2 4 B、2 4 C、2 4 M、2 4 Y 現像装置
- 2 6 a～2 6 f 転写ベルト用ローラ
- 2 5 転写装置
- 2 7 中間転写ベルト
- 2 8 クリーニング装置
- 2 9 記録材
- 3 0 定着装置
- 3 1 定着ローラ
- 3 2 加圧ローラ
- 3 3 クリーニング装置
- 3 4 除電装置
- 4 1 スクリュー
- 4 2 現像スリーブ
- 4 3 ドクターブレード

【図 1】

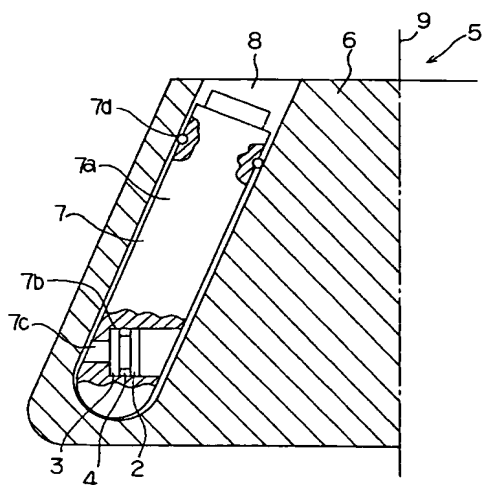


- 2 1 : 感光体ドラム
- 2 2 : 帯電ローラ
- 2 4 B、2 4 C、2 4 M、および 2 4 Y : 現像装置
- 2 5 : 転写装置
- 2 7 : 中間転写ベルト
- 2 9 : 記録材

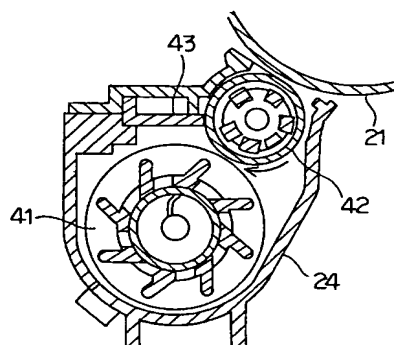
【図 2】



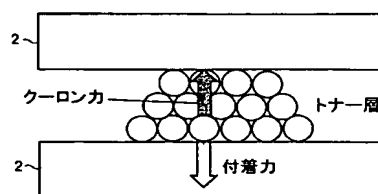
【圖 3】



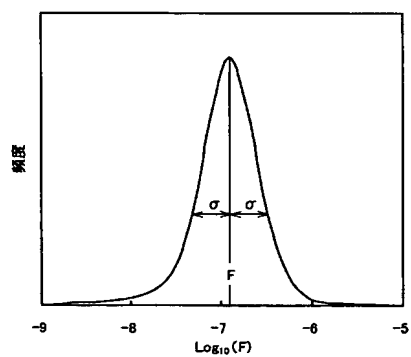
【 図 4 】



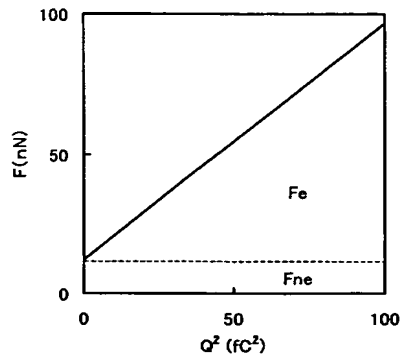
【図 5】



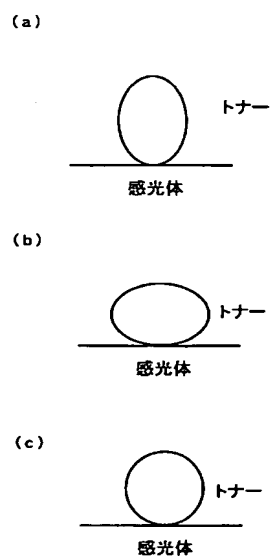
【図 6】



【 図 7 】



【圖 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/08 3 8 1